

English Abstract of JP-A-63-227688

The present invention provides a sizing agent for a glass fiber comprising a film forming agent, lubricant agent, antistatic agent and coupling agent, wherein the coupling agent comprises acryloxy silane. A thermosetting resin article reinforced with a glass fiber to which the sizing agent is applied, have an improved water resistance and resistance to boiled water.



Espacenet

Bibliographic data: JP 63227866 (A)

SIZING AGENT FOR GLASS FIBER

Publication date: 1988-09-22

Inventor(s): MAEDA TAKESHI; MATSUBA TERUO ±

Applicant(s): NIPPON SHEET GLASS CO LTD ±

Classification:

- international: *C08J5/08; D06M13/00; D06M13/02; D06M13/322; D06M13/325; D06M13/328; D06M13/35; D06M13/352; D06M13/402; D06M13/405; D06M13/438; D06M13/463; D06M13/50; D06M13/51; D06M13/513; D06M13/517; D06M15/00; D06M101/00; (IPC1-7): C08J5/08; D06M13/00; D06M13/50; D06M15/00*
- European:

Application number: JP19870058265 19870313

Priority number(s): JP19870058265 19870313

Abstract not available for JP 63227866 (A)

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22; 92p

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)9月22日

D 06 M 13/00

6768-4L

C 08 J 5/08

6363-4F

D 06 M 13/50

6768-4L

15/00

6768-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑤ 発明の名称 ガラス繊維用サイジング剤

⑥ 特 願 昭62-58265

⑦ 出 願 昭62(1987)3月13日

⑧ 発 明 者 前 田 健 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

⑨ 発 明 者 松 葉 輝 夫 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

⑩ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地

⑪ 代 理 人 弁理士 大野 精市

明 細 書

1. 発明の名称

ガラス繊維用サイジング剤

2. 特許請求の範囲

(1) フィルム形成剤、潤滑剤、帯電防止剤、およびカップリング剤からなるガラス繊維用サイジング剤において、上記カップリング剤がアクリロキシランを含むことを特徴とするガラス繊維用サイジング剤。

(2) 前記アクリロキシランはア-アクリロキシプロピルトリメトキシシランまたはア-アクリロキシプロピルトリクロロシランである特許請求の範囲第1項記載のガラス繊維用サイジング剤。

(3) 前記フィルム形成剤はポリ酢酸ビニル樹脂またはエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂のエマルジョンを含むものである特許請求の範囲第1項記載のガラス繊維用サイジング剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は不飽和ポリエステル樹脂をマトリクス樹脂とする耐水性、耐煮沸性の良好なガラス繊維強化熱硬化性樹脂成形物（以下FRPと称する。）特にSMCに用いられるガラス繊維のサイジング剤に関するものである。

〔従来の技術〕

従来からFRPはバスタブ、浄化槽、パネルタンク、舟艇、便槽、下水管、パイプ等耐水性、耐煮沸性等を要求される成形品に多く用いられてきた。

これらFRPの耐水性、耐煮沸性を向上させるためにマトリクス樹脂における改良が多くおこなわれ従来のオルソフタル酸系、イソフタル酸系の不飽和ポリエステル樹脂からテレフタル酸系ビスフェノールA系の不飽和ポリエステル樹脂、またはエポキシ樹脂またはエポキシアクリレート系樹脂（ビニルエステル樹脂）が用いられるようになってきた。しかし、価格の点から従来のオルソフタル酸系、イソフタル酸系の不飽和ポリエステル樹脂が用いられていることが多い。

一方耐水性、耐煮沸性が要求される用途に用いられるFRPに生じる欠点のうち、ガラス繊維とマトリクス樹脂の界面に侵入した水が原因となりブリスターやふくれを生じるものがある。そしてそれはガラス繊維の表面処理剤であるサイジング剤が原因となっている場合がある。

FRP用ガラス繊維のサイジング剤は、一般にフィルム形成剤、潤滑剤、帯電防止剤およびシランカップリング剤から成っており、ガラス繊維の紡糸直後にローラー式またはベルト式のアプリーターや雰霧によりガラス繊維表面に塗布される。その機能としては主にガラス繊維製品の製造工程での作業性の向上、様々なFRP成形法におけるその加工性の向上及びFRP成形品特性の向上である。従来ガラス繊維のサイジング剤に用いられているフィルム形成剤としてはポリ酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂などの樹脂エマルジョンが潤滑剤、帯電防止剤、カップリング剤と共にその目的に応

じ選択、組合わされて使用されており、耐水性、耐煮沸性が要求されるFRPに対しては、そのガラス繊維用サイジング剤の主成分であるフィルム形成剤として特開昭51-82095にあるような金属イオン架橋ポリエステル樹脂をはじめとし、ポリ酢酸ビニル樹脂または酢酸ビニル共重合体またはポリエステル樹脂またはエポキシ樹脂が単独または組み合わされて使用されているのが実情である。またカップリング剤としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシランが単独にまたはアクリロキシシランを除く他のシランカップリング剤と混合されて用いられることが多い。

〔発明の解決しようとする問題点〕

上記従来のガラス繊維用サイジング剤を用いたガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂とからなるFRPでは長時間水中または沸騰水中に浸漬すると水分が補強ガラス繊維の界面に侵入してFRP表面にブリスターやふくれを生じるという問題点があった。

〔問題点を解決するための手段〕

上記の従来の問題点を解決するために鋭意検討した結果従来のポリ酢酸ビニル系のサイジング剤のカップリング剤成分の1部または全部をアクリロキシシランに置換することによりそのサイジング剤を塗布したガラス繊維を用いたFRPの耐水性、耐煮沸性が向上することを見出した。

本発明のサイジング剤の適切な組成は以下の通りである。

固形分

ポリ酢酸ビニル系樹脂 エマルジョン	5.0 ~ 15.0重量%
潤滑剤	0.01 ~ 0.5
帯電防止剤	0.03 ~ 1.0
アクリロキシシラン	0.01 ~ 4.0
他のカップリング剤	0 ~ 3.99

ここでアクリロキシシランと他のカップリング剤の固形分の和は、4.0重量%以下が作業性の点から考え好ましい。

〔作用〕

本発明のサイジング剤中におけるアクリロキシ

シランの作用については明らかではないがガラス繊維とマトリクス樹脂である不飽和ポリエステル樹脂との接着性を向上させることがFRPの耐水性、耐煮沸性を向上させる原因と考えられる。

サイジング剤中のカップリング剤の作用としては、ガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂との相溶性、接着性の向上、また特に耐水性、耐煮沸性を要求されるFRPにおいてはガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂との界面への疎水性の付与が考えられる。

これらの作用を考慮して耐水性、耐煮沸性を要求されるFRPにおいてはサイジング剤中のカップリング剤として従来、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス- β -メトキシエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン特に γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが主として用いられている。

不飽和ポリエステル樹脂の炭素-炭素の二重結合との反応性の点において前記従来のカップリン

グ剤の有機官能基末端の炭素-炭素の二重結合よりも本発明における、アクリロキシシランの有機官能基末端の炭素-炭素の二重結合の方がその反応性が高く、FRPにおいてガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂との接着力を一層向上させその耐水性、耐煮沸性を向上させるものと思われる。

ここで本アクリロキシシランの作用を考えると、サイジング剤のフィルム形成剤としてポリ酢酸ビニル樹脂またはエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂のほかポリアクリル酸エステル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等のエマルジョンを含むフィルム形成剤を用いてもそのサイジング剤を塗布したガラス繊維を用いたFRPの耐水性、耐煮沸性の向上をはかることができる。

本発明において、潤滑剤としてはパラフィンワックスのような脂肪族炭化水素、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール等の脂肪族アルコール、パルチミン酸アミド、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、飽和、不飽和の高級モノカルボ

ン酸、ジカルボン酸、オキシカルボン酸とブタノール、オクタノールなどの一価アルコールなどを用いることができる。

また、帯電防止剤としては、無機物では塩化リチウム、塩化アルミニウムのような金属の塩化物有機物ではトリエタノールアミンのカルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩、アルキルアミンの酸化エチレン付加体、イミダゾリン、高級脂肪酸と低級ポリアミンからのアミンアミドとその塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩のような第4級アンモニウム塩等を用いることができる。

[実施例]

(実施例1)

ポリ酢酸ビニル樹脂エマルジョン (固形分50%)	20.0重量%
脂肪酸アミド	0.05
第4級アンモニウム塩	0.1
γ-アクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.0
1N酢酸(PH調整用)	微量

イオン交換水	78.85
計	100.0重量%

上記サイジング剤を紡糸直後のガラス繊維にローラーコーターにて塗布し、ガラス繊維ストランドとして巻き取った後110～150℃にて水分を除去した。該ガラス繊維ストランドを25mmにカットし、不飽和ポリエステル樹脂及び炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等のフィラーを含む一般的な樹脂コンパウンドにてガラス繊維含量が25重量%となるようにSMCシートを作製した。40℃にて24時間熟成させた該SMCシートを用いてプレスにて型温140℃、プレス圧100kg/cm²にて厚さ3mmのSMC成形板を作製した。該SMC成形板を所定の大きさに切り出した後、イオン交換水の沸騰水中に浸漬し、プリスターが発生するまでの時間を測定したところ150時間浸漬後もほとんどプリスターが発生しなかった。

(実施例2)

ポリ酢酸ビニル樹脂エマルジョン (固形分50%)	12.0重量%
-----------------------------	---------

エチレン-酢酸ビニル共重合体 樹脂エマルジョン (エチン含量20%,固形分50%)	8.0
脂肪酸アミド	0.02
第4級アンモニウム塩	0.1
γ-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	0.5
γ-アクリロキシプロピル トリメトキシシラン	0.5
1N酢酸(PH調整用)	微量
イオン交換水	78.88

計	100.0重量%
---	----------

上記サイジング剤にて紡糸されたガラス繊維を用いて実施例1と同様な方法で煮沸テストを行なった結果240時間浸漬後もほとんどプリスターが発生しなかった。

(比較例1)

ポリ酢酸ビニル樹脂エマルジョン (固形分50%)	20.0重量%
脂肪酸アミド	0.05
第4級アンモニウム塩	0.1
γ-メタクリロキシプロピル	1.0

トリメトキシシラン	
1 N酢酸 (PH調整用)	微量
イオン交換水	78.85
計	100.0重量%
上記サイジング剤にて紡糸されたガラス繊維を用いて実施例1と同様な方法で煮沸テストを行なった結果100時間浸漬後にプリスターを発生した。	
(比較例2) ポリ酢酸ビニル樹脂エマルジョン (固形分50%)	12.0重量%
エチレン-酢酸ビニル共重合体 樹脂エマルジョン	8.0
(Iフルン含量20%,固形分50%)	
脂肪酸アミド	0.02
第4級アンモニウム塩	0.1
γ-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	1.0
1 N酢酸 (PH調整用)	微量
イオン交換水	78.80
計	100.0重量%

上記サイジング剤にて紡糸されたガラス繊維を用いて実施例1と同様な方法で煮沸テストを行なった結果240時間浸漬後にプリスターを発生した。

以上実施例、比較例の結果を第1表にまとめて示す。

第 1 表

サイジング剤成分	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ポリ酢酸ビニル樹脂 エマルジョン	20.0 (Wt%)	12.0	20.0	12.0
エチレン-酢酸ビニル共重合体 樹脂エマルジョン	—	8.0	—	8.0
脂肪酸アミド	0.05	0.02	0.05	0.02
第4級アンモニウム塩	0.1	0.1	0.1	0.1
γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン	1.0	0.5	—	—
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	—	0.5	1.0	1.0
1 N酢酸 (PH調整用)	微量	微量	微量	微量
イオン交換水	78.85	78.88	78.85	78.88
プリスター発生までの時間(Hr)	150 以上	240 以上	100	240